

No English title available.

Patent Number: DE4401911

Publication date: 1995-08-03

Inventor(s): ETZBACH KARL-HEINZ DR (DE); WAGENBLAST GERHARD DR (DE); BECKMANN STEFAN DR (DE); SENS RUEDIGER DR (DE)

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested Patent: DE4401911

Application Number: DE19944401911 19940124

Priority Number(s): DE19944401911 19940124

IPC Classification: C09B69/10; C09B29/08; C07D401/04; C07D409/04; C07D521/00; G02F1/35; C08F246/00; C07D207/42; C07D231/14; C07D233/66; C07D235/24; C07D249/00; C07D247/00; C07D261/10; C07D263/34; C07D273/00; C07D277/32; C07D277/62; C07D285/01; C07D291/00; C07D307/56; C07D307/82; C07D333/68; C07D333/70; C07D471/04; C07D495/04; C07D513/04

EC Classification: C07D277/50, C08F246/00, C09B69/10K, G02F1/361B, G02F1/361B2, G02F1/361D2, C07D333/38

Equivalents: WO9520182

---

## Abstract

---

The invention relates to the use in non-linear optics of azo dyes of formula I and the use of polymers containing azo dyes which include as characteristic monomer units bivalent groups derived from an azo dye of formula (I) wherein: D represents the residue of a diazo component derived from an aniline or from a five-membered aromatic heterocyclic amine whose heterocyclic ring includes one to three heteroatoms chosen from the group nitrogen, oxygen and sulphur and which can be anellated by a benzene, thiophene, pyridine or pyrimidine ring; R<1> and R<2> represent, independently of each other, hydrogen, C1-C6-alkyl or C5-C7-cycloalkyl; and R<3> and R<4> represent, independently of each other, hydrogen or C1-C6 alkyl which can be substituted by hydroxyl, acryloyloxyl or methacryloyloxyl, at least one of the two groups R<1> and R<2> not being hydrogen.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 01 911 A 1**

⑤1 Int. Cl. 6:  
**C 09 B 69/10**  
C 09 B 29/08  
C 07 D 401/04  
C 07 D 409/04  
C 07 D 521/00  
G 02 F 1/35  
C 08 F 246/00

②1 Aktenzeichen: P 44 01 911.4  
②2 Anmeldetag: 24. 1. 94  
④3 Offenlegungstag: 3. 8. 95

// C07D 207/42,231/14,233/66,235/24,249/00,247/00,261/10,263/34,273/00,277/32,277/62,285/01,291/00,307/56,  
307/82,333/68,333/70,471/04,495/04,513/04 (C08F 246/00,220:00,212:00)

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Beckmann, Stefan, Dr., 68167 Mannheim, DE;  
Etzbach, Karl-Heinz, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Sens, Rüdiger, Dr., 68165 Mannheim, DE;  
Wagenblast, Gerhard, Dr., 67273 Weisenheim, DE

⑤4 Verwendung von Aryl- oder Heteroarylazoanilinen in der nichtlinearen Optik

⑤7 Verwendung von Azofarbstoffen mit einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann, und einer Kupplungskomponente aus der Reihe der in ortho-Position substituierten Aniline in der nichtlinearen Optik, Polymerisate, die sich von den genannten Azofarbstoffen ableiten, sowie deren Verwendung in der nichtlinearen Optik.

DE 4401911 A1

DE 4401911 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Azofarbstoffen mit einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann, und einer Kupplungskomponente aus der Anilinreihe in der nichtlinearen Optik, Polymerisate, die sich von den genannten Azofarbstoffen ableiten, sowie deren Verwendung in der nichtlinearen Optik.

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften organischer Verbindungen finden in vielen Bereichen der Optoelektronik Anwendung. Beispiele dafür sind Anwendungen in der Frequenzverdoppelung, in Phasenmodulatoren, optischen Verstärkern, Interferometern, optischen Schaltern oder in der Nachrichtentechnik.

Es ist allgemein bekannt, daß organische Materialien, insbesondere Polymere mit speziellen Chromophoren nichtlinear optische Eigenschaften aufweisen können, welche zum Teil größer sind als die vergleichbarer anorganischer Materialien.

Die gegenwärtig am häufigsten angewandten Materialien sind anorganische Kristalle, z. B. aus Kaliumdihydrogenphosphat oder Lithiumniobat. Diese Kristalle sind aufwendig und mit hohen Kosten herzustellen sowie aufgrund ihrer starren Struktur nur schwierig in optischen Geräten anzuwenden. Ein weiterer Nachteil sind ihre geringen nichtlinearen Effekte.

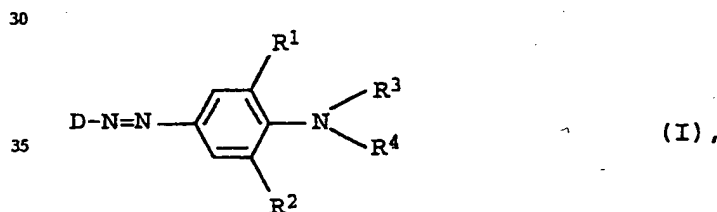
Ein besonderer Vorteil geeigneter organischer Chromophore und ihrer Anwendung in polymeren Materialien liegt in ihrer einfachen Herstellung und Verarbeitung.

Die in der nichtlinearen Optik angewandten Chromophore werden in der Regel entweder in kristalliner oder polymergebundener Form eingesetzt.

Aus Angew. Chem., Band 96, Seiten 637 bis 651, 1984, ist die Anwendung von Stilbenderivaten oder speziellen Azofarbstoffen für diesen Zweck bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, geeignete organische Chromophore auf Basis von Aryl- oder Heteroarylazoanilinen bereitzustellen, die sich vorteilhaft für die Anwendung in nichtlinear optischen Systemen eignen. Insbesondere sollten solche Azoverbindungen große Hyperpolarisierbarkeitswerte aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß sich Azofarbstoffe der Formel I



40 in der

D für den Rest einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann,

45 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das durch Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert sein kann,

50 mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden ist, vorteilhaft zur Anwendung in der nichtlinearen Optik eignen.

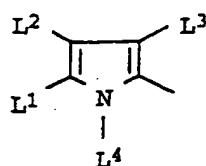
Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I, in der D für den Rest einer Diazokomponente steht, die sich von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I, der D für den Rest einer Diazokomponente steht, die sich von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

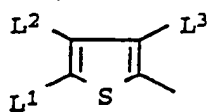
60 Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung von solchen Azofarbstoffen der Formel I in der nichtlinearen Optik, in der

D für einen Rest der Formel

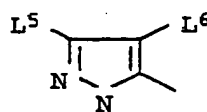
65



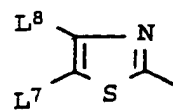
(IIa)



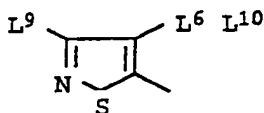
(IIb)



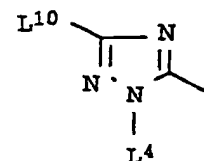
(IIc)



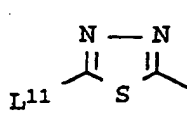
(IIId)



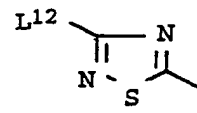
(IIe)



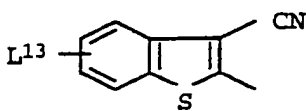
(IIIf)



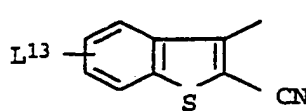
(IIg)



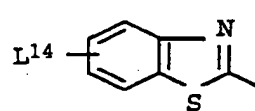
(IIh)



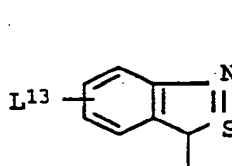
(IIIi)



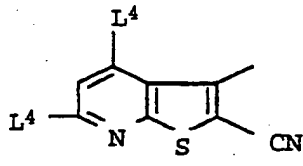
(IIIj)



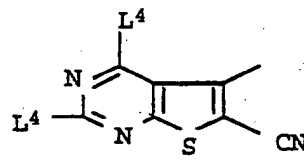
(IIIk)



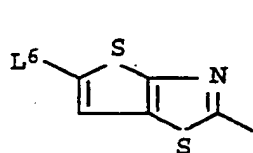
(IIIl)



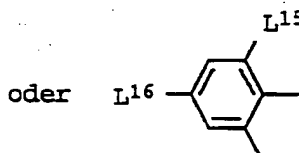
(IIIm)



(IIIn)



(IIIo)



(IIIp)

steht, worin

L<sup>1</sup> Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel –CH=T, worin T die Bedeutung von Hydroxyimino, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxyimino oder eines Restes einer CH-aciden Verbindung besitzt,

L<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,

L<sup>3</sup> Cyano, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Nitro,

L<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl,

L<sup>5</sup> C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl,

L<sup>6</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Thiocyanato oder Halogen,

L<sup>7</sup> Phenyl, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel –CH=T, worin T die obengenannte Bedeutung besitzt,

L<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyano, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl,

- L<sup>9</sup> Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthienyl, Pyridyl oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylpyridyl,  
 L<sup>10</sup> Phenyl oder Pyridyl,  
 5 L<sup>11</sup> Trifluormethyl, Nitro, C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Dialkylamino,  
 L<sup>12</sup> C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, 2-Cyanoethylthio oder 2-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl)ethylthio,  
 L<sup>13</sup> Wasserstoff, Nitro oder Halogen,  
 L<sup>14</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Nitro oder Halogen und  
 10 L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup> und L<sup>17</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkoxy, Halogen, Nitro, Formyl, Cyano, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder L<sup>16</sup> auch gegebenenfalls durch Nitro substituiertes Phenylazo bedeuten.

Alle in den obengenannten Formeln I und II auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch  
 15 verzweigt sein.

Wenn in den obengenannten Formeln I und II substituierte Phenylgruppen auftreten, können, sofern nicht anders vermerkt, als Substituenten z. B. C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Nitro oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy in Betracht kommen. Die Phenylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup>, L<sup>11</sup>, L<sup>12</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup>, L<sup>17</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl,  
 20 Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind weiterhin z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind weiterhin z. B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl,  
 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxypentyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 2-Aminobutyl,  
 4-Aminobutyl, 5-Aminopentyl, 6-Aminoethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 2- oder  
 25 3-Acryloyloxypropyl, 2- oder 3-Methacryloyloxypropyl, 2- oder 4-Acryloyloxybutyl, 2- oder 4-Methacryloyloxybutyl,  
 5-Acryloyloxypropyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl oder 6-Methacryloyloxyhexyl.

Reste L<sup>9</sup> sind weiterhin z. B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.  
 Reste L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> und L<sup>11</sup> sind weiterhin z. B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio,  
 Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Benzylthio oder 1- oder 2-Phenylethylthio.

30 Reste L<sup>2</sup> und L<sup>8</sup> sind weiterhin z. B. Phenylthio, 2-Methylphenylthio, 2-Methoxyphenylthio oder 2-Chlorphenylthio.

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup> und L<sup>17</sup> sind weiterhin z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy oder 2-Methylpentyloxy.

Reste L<sup>6</sup> sind, wie weiterhin auch Reste L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>13</sup>, L<sup>14</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup> und L<sup>17</sup>, z. B. Fluor, Chlor oder Brom.

35 Reste L<sup>7</sup> sind, wie weiterhin auch Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup> und L<sup>17</sup>, z. B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl oder 2-Chlorphenylsulfonyl.

Reste L<sup>3</sup> sind, wie weiterhin auch Reste L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>14</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup> und L<sup>17</sup>, z. B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

Reste L<sup>2</sup> und L<sup>8</sup> sind weiterhin z. B. 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 5-Methoxypentyloxy, 5-Ethoxypentyloxy, 6-Methoxyhexyloxy, 6-Ethoxyhexyloxy, Benzoyloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Reste L<sup>11</sup> sind weiterhin z. B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino oder N-Methyl-N-ethylamino.

45 Reste L<sup>12</sup> sind weiterhin z. B. 2-Methoxycarbonylethylthio oder 2-Ethoxycarbonylethylthio.

Reste L<sup>9</sup> sind weiterhin z. B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2- oder 3-Methylthienyl oder 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl.

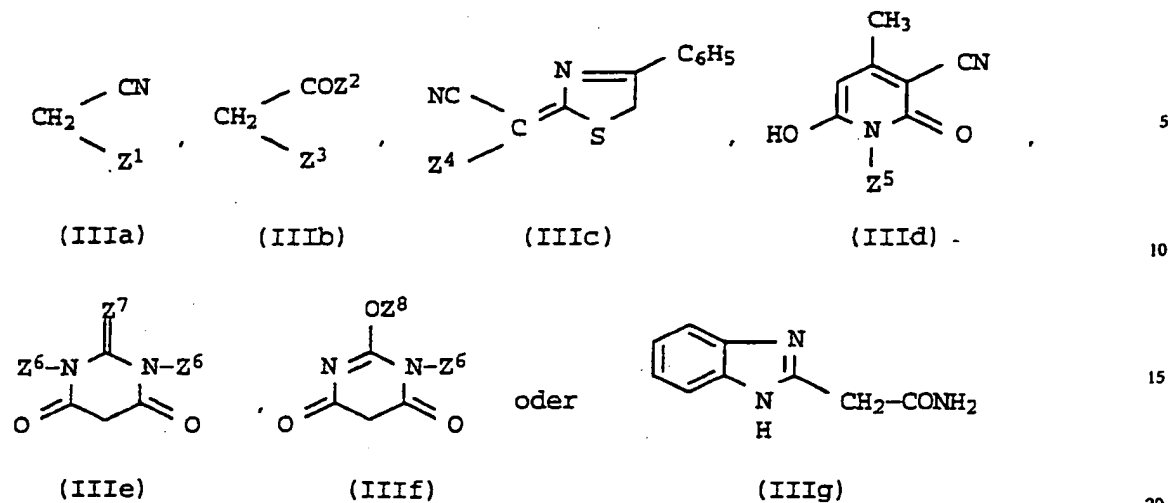
50 Reste L<sup>1</sup>, L<sup>6</sup> und L<sup>7</sup> sind weiterhin z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

Wenn L<sup>1</sup> oder L<sup>7</sup> für den Rest —CH=T stehen, worin T sich von einer CH-aciden Verbindung H<sub>2</sub>T ableitet, können als CH-acide Verbindungen H<sub>2</sub>T z. B. Verbindungen der Formel

55

60

65



in Betracht kommen, wobei

$\text{Z}^1$  Cyano, Nitro,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, Carboxyl,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Carbamoyl,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Mono- oder Dialkylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxy-chinoxalin-3-yl,

$\text{Z}^2$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxy oder  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxy,

$\text{Z}^3$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxycarbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,

$\text{Z}^4$  Cyano,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl oder  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxycarbonyl,

$\text{Z}^5$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkanoylamino oder Benzoylamino,

$\text{Z}^6$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl oder Phenyl,

$\text{Z}^7$  Sauerstoff oder Schwefel und

$\text{Z}^8$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl bedeuten.

Dabei ist der Rest der sich von Verbindungen der Formel IIIa, IIb oder IIc ableitet, worin  $\text{Z}^1$  Cyano,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkanoyl,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl oder  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxycarbonyl,  $\text{Z}^2$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxy oder  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxy,  $\text{Z}^3$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl oder  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxycarbonyl und  $\text{Z}^4$  Cyano bedeuten, hervorzuheben.

Besonders hervorzuheben ist dabei der Rest der sich von Verbindungen der Formel IIIa, IIb oder IIc ableitet, worin  $\text{Z}^1$  Cyano,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl oder  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxycarbonyl,  $\text{Z}^2$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxy oder  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxy,  $\text{Z}^3$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl oder  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkenyloxycarbonyl und  $\text{Z}^4$  Cyano bedeuten.

Hervorzuheben ist die erfindungsgemäße Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I, in der D für den Rest einer Diazokomponente steht, die sich von einem Anilin, Amino-thiazol oder Amino-thiophen ableitet, wobei Reste der Formel IIb, IIc oder IIp besonders zu nennen sind.

Hervorzuheben ist weiterhin die erfindungsgemäße Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I, in der  $\text{R}^1$  für Wasserstoff und  $\text{R}^2$  für  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl stehen.

Hervorzuheben ist weiterhin die erfindungsgemäße Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I, in der  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander jeweils für  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl stehen.

Besonders hervorzuheben ist die erfindungsgemäße Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I, in der  $\text{R}^1$  für Wasserstoff und  $\text{R}^2$  für  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ -Alkyl, dabei insbesondere für Isopropyl, sec-Butyl und tert-Butyl, stehen.

Weiterhin besonders hervorzuheben ist die erfindungsgemäße Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I, in der D für einen Rest der Formel IIb, IIc oder IIp steht, worin

$\text{L}^1$  Nitro, Cyano oder Formyl,

$\text{L}^2$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl oder Halogen,

$\text{L}^3$  Cyano,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl oder Nitro,

$\text{L}^7$  Phenyl, Cyano oder Formyl,

$\text{L}^8$   $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl oder Halogen,

$\text{L}^{15}$  Wasserstoff,

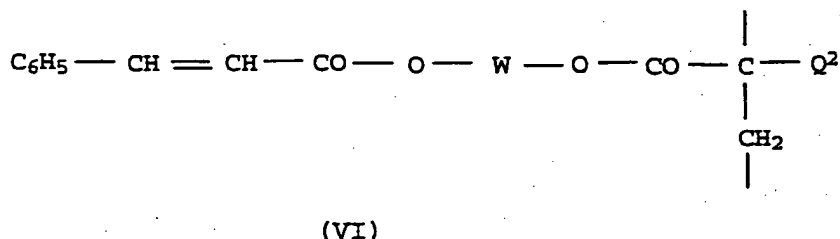
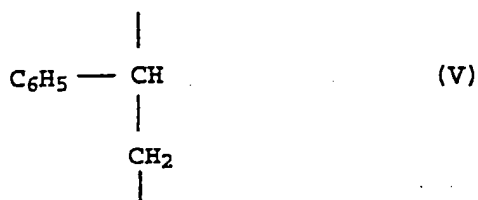
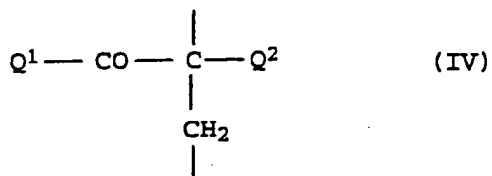
$\text{L}^{16}$  Nitro, Cyano oder  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl und

$\text{L}^{17}$  Wasserstoff oder Nitro bedeuten.

Die Azofarbstoffe der Formel I sind an sich bekannt und z. B. in der EP-201 896, DE-A-31 08 077, US-A-4 843 153 oder GB-A-1 546 803 beschrieben oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

Die Azofarbstoffe der Formel I weisen besonders große molekulare Hyperpolarisierbarkeitswerte ( $\beta$ ) auf.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, die als charakteristische Monomereinheiten einen bivalenten Rest, der sich von einem Azofarbstoff der Formel I ableitet, sowie Reste der Formeln IV, V und VI

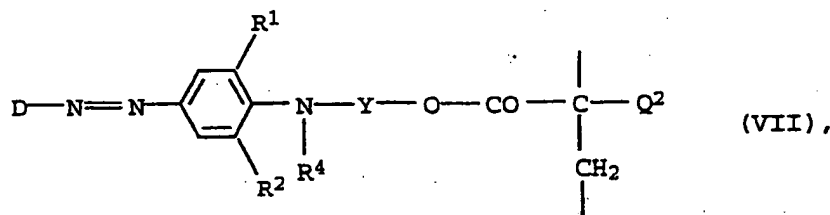


aufweisen, worin

Q<sup>1</sup> Hydroxy, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkoxy, Oxiranylmethoxy, Phenoxy, Amino oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylamino,  
Q<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl und  
W C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylen bedeuten,

wobei der Anteil der Monomereinheiten der bivalenten Reste, die sich von Formel I ableiten, 1 bis 100 Mol-%, der der Formel IV 0 bis 99 Mol-%, der der Formel V 0 bis 99 Mol-% und der der Formel VI 0 bis 75 Mol-%, jeweils bezogen auf das Polymerisat, und das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats 1000 bis 500 000 betragen.

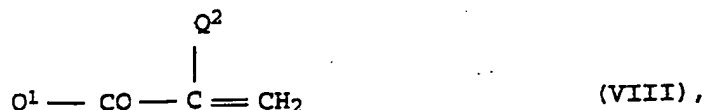
Vorzugsweise gehorcht ein bivalenter Rest, der sich von einem Azofarbstoff der Formel I ableitet, der Formel VII



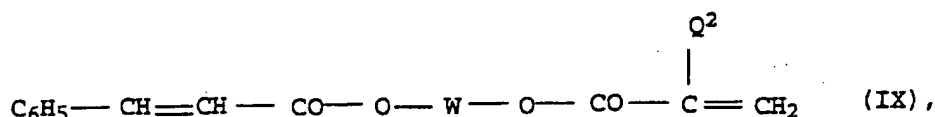
worin Y C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>-Alkylen bedeutet und D, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> und Q<sup>2</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Die Herstellung der neuen Polymerisate kann nach an sich bekannten Methoden, wie sie z. B. in J. Polymer Sci., Part A, Polymer Chem., Band 28, Seiten 1 bis 13, 1990, beschrieben sind, erfolgen.

Zweckmäßig setzt man dabei einen entsprechenden Azofarbstoff der Formel I mit einer Acrylverbindung der Formel VIII



in der Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, Styrol und einem Zimtsäureester der Formel IX



in der Q<sup>2</sup> und W jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, im obengenannten Molverhältnis in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Toluol oder Xylol) in Gegenwart eines Radikalstarters (z. B. Azo-bis-isobutyronitril) um.

Auch die Azofarbstoffe der Formel I enthaltenden Polymerisate eignen sich vorteilhaft zur Anwendung in der nichtlinearen Optik.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind thermisch stabil und verfügen über besonders große molekulare Hyperpolarisierbarkeitswerte (β).

Die Bestimmung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit kann z. B. nach der Solvatochromiemesmethode (siehe beispielsweise Z. Naturforschung, Band 20a, Seite 1441 bis 1471, 1965, oder J. Org. Chem., Band 54, Seite 3775 bis 3778, 1989) erfolgen. Man bestimmt dabei die Lage der Absorptionsbande einer Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Verschiebung der Absorptionsbande ist dann direkt proportional dem β-Wert, d. h. Verbindungen mit großer solvatochromer Verschiebung weisen eine große molekulare Hyperpolarisierbarkeit auf und eignen sich daher gut für die Anwendung in nichtlinear optischen Systemen (siehe beispielsweise Chemistry and Industry, 1. Oktober 1990, Seiten 600 bis 608).

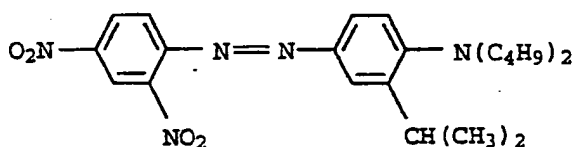
Insbesondere ist hierbei die Eignung der Farbstoffe in der Nachrichtentechnik, in elektrooptischen Modulatoren (z. B. Mach-Zehnder-Inferometer), in optischen Schaltern, bei der Frequenzmischung oder in Wellenleitern hervorzuheben.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### Herstellung der Farbstoffe

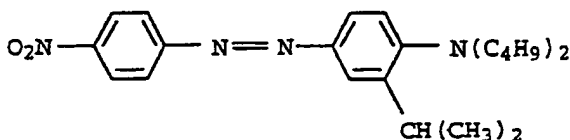
##### Farbstoff 1

9,15 g (0,05 mol) 2,4-Dinitroanilin wurden in 30 ml Schwefelsäure (85 gew.-%ig) vorgelegt und bei 0 bis 5°C mit 17 g Nitrosylschwefelsäure versetzt. Es wurde 2 h bei 0 bis 5°C gerührt. Anschließend gab man die erhaltene Suspension zu einer Lösung von 14,3 g (0,05 mol) N,N-Dibutyl-2-isopropylanilin in 100 ml Eisessig. Es wurde 1 h bei 0 bis 5°C gerührt und danach mit Essigester extrahiert. Eine Säulenfiltration über Kieselgel mit Toluol als Lösungsmittel ergab 4,2 g Farbstoff der Formel



##### Farbstoff 2

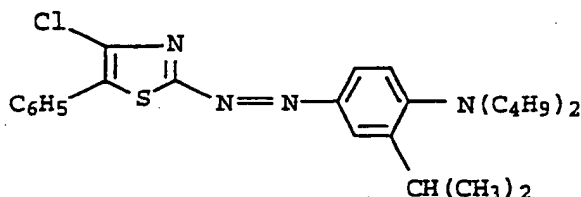
6,9 g (0,05 mol) 4-Nitroanilin wurden in 30 ml Schwefelsäure gelöst und bei 0 bis 5°C mit 17 g Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Man rührte 2 h bei 0 bis 5°C nach und gab dann die Lösung zu einer Suspension von 14,34 g (0,05 mol) N,N-Dibutyl-2-isopropylanilin in 100 ml Wasser, 50 ml Salzsäure und 50 ml Eisessig. Danach wurde 1 h bei 20°C nachgerührt und dann mit Essigester extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenfiltration über Kieselgel mit Toluol als Lösungsmittel gereinigt. Man erhielt 3,95 g des Farbstoffs der Formel





## Farbstoff 3

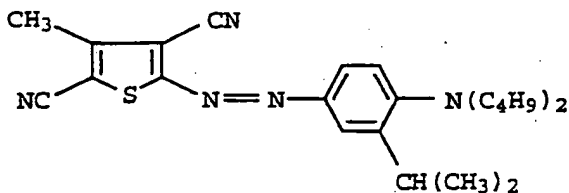
1,05 g (0,005 mol) 2-Amino-4-chlor-5-phenylthiazol wurden in 8 ml Eisessig/Propionsäure (17 : 3 v/v) suspendiert und bei 0 bis 5°C mit 2 ml 85 gew.-%iger Schwefelsäure versetzt. Bei dieser Temperatur wurde 1 ml Nitrosylschwefelsäure zugesetzt. Diese Lösung gab man zu einer Suspension von 1,45 g (0,005 mol) N,N-Dibutyl-2-isopropylanilin in 20 g Eiswasser, 0,2 g Amidosulfonsäure und 2,5 ml konz. Salzsäure. Man rührte weiter 15 h bei 20°C nach und extrahierte anschließend mit Eisessig. Nach Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck reinigte man das Produkt durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Essigester/Toluol (1 : 2 v/v) als Laufmittel. Man erhielt 1,48 g des Farbstoffs der Formel



$C_{26}H_{33}N_4SCl$  (469,10)  
 ber: C 66,57; H 7,03; N 11,94,  
 gef: C 66,20; H 6,98; N 12,03.

## Farbstoff 4

3,5 g (0,02 mol) 3,5-Dicyano-4-methyl-1-aminothiophen wurden in 60 ml Eisessig/Propionsäure (17 : 3 v/v) suspendiert und bei 20°C mit 20 ml 85 gew.-%iger Schwefelsäure versetzt. Anschließend wurden bei 0°C 4 ml Nitrosylschwefelsäure zugetropft. Die entstandene hellbraune Suspension wurde 2 h bei 0 bis 5°C gerührt und daraufhin zu einer Lösung aus N,N-Dibutyl-2-isopropylanilin in 50 ml Eiswasser, 1 g Amidosulfonsäure und 6 ml konz. Salzsäure gegeben. Man stellte mit Natriumacetat einen pH-Wert von 4 ein und ließ 1 h bei 20°C nachrühren. Dann saugte man den Farbstoff ab, wusch mit Wasser und trocknete unter vermindertem Druck. Der Farbstoff wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittelsystem Toluol/Essigester (2 : 1 v/v) gereinigt. Man erhielt 4,1 g des Farbstoffs der Formel



$C_{24}H_{31}N_5S$  (421,61)  
 ber: C 68,37; H 7,93; N 16,61; S 7,59,  
 gef: C 68,54; H 7,88; N 15,98; S 7,19.

Nach der in Z. Naturforschung, Band 20a, Seiten 1441 bis 1471, 1965, beschriebenen Methode wurde das Absorptionsmaximum der einzelnen Farbstoffe jeweils in Dioxan und Dimethylsulfoxid (DMSO) gemessen und dann die solvatochrome Verschiebung  $\Delta\nu$  [cm<sup>-1</sup>] bestimmt.

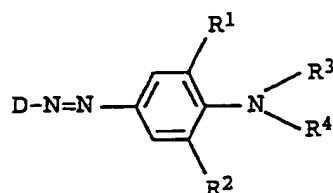
Die jeweiligen Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle

Bsp.-Nr.	Farbstoff Nr.	$\lambda_{\max}$ (Dioxan) [nm]	$\lambda_{\max}$ (Dioxan) [nm]	$\Delta\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	1	466	550	3277
2	2	453	505	2128
3	3	594	640	1210
4	4	515	572	1935

## Patentansprüche

## 1. Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I



in der

D für den Rest einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl, das durch Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiert sein kann, stehen,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden ist, in der nichtlinearen Optik.

2. Verwendung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D für den Rest einer Diazokomponente steht, die sich von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothio- phen-, Pyrimidothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

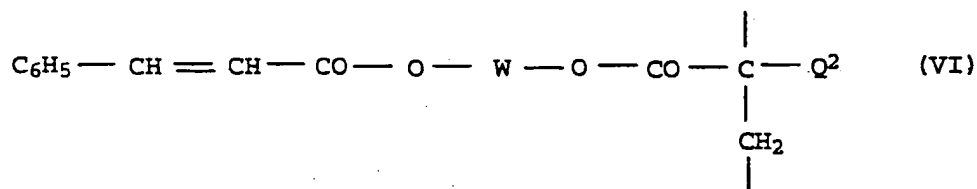
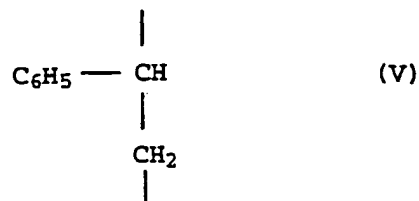
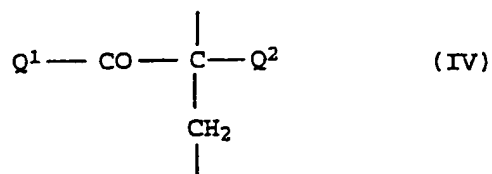
3. Verwendung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D für den Rest einer Diazokomponente steht, die sich von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothia- zol-, Pyridothiothiophen-, Pyrimidothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

4. Verwendung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> für Wasserstoff und R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl stehen.

5. Verwendung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl stehen.

6. Verwendung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> für Wasserstoff und R<sup>2</sup> für C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

7. Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, die als charakteristische Monomereinheiten einen bivalenten Rest, der sich von einem Azofarbstoff der Formel I gemäß Anspruch 1 ableitet, sowie Reste der Formeln IV, V und VI



aufweisen, worin

Q<sup>1</sup> Hydroxy, C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkoxy, Oxiranylmethoxy, Phenoxy, Amino oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylamino,  
 Q<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl und  
 W C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylen bedeuten,

wobei der Anteil der Monomereinheiten der bivalenten Reste, die sich von Formel I ableiten, 1 bis 100 Mol-%, der der Formel IV 0 bis 99 Mol-%, der der Formel V 0 bis 99 Mol-% und der der Formel VI 0 bis 75 Mol-%, jeweils bezogen auf das Polymerisat, und das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats 1000 bis 500 000 betragen.

8. Verwendung der Azofarbstoffe enthaltenden Polymerisate gemäß Anspruch 7 in der nichtlinearen Optik.